

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年5月3日 (03.05.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/30706 A1

(51)国際特許分類:
1/32, 1/461, 1/72, B01D 39/20, 53/34

C02F 1/78,

(81)指定国(国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21)国際出願番号:
PCT/JP00/07626

(22)国際出願日:
2000年10月30日 (30.10.2000)

(25)国際出願の言語:
日本語

(26)国際公開の言語:
日本語

(30)優先権データ:
特願平PCT/JP99/05991
1999年10月28日 (28.10.1999) JP

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71)出願人および

(72)発明者: 橋詰和人 (HASHIZUME, Kazuto) [JP/JP]; 〒783-0063 高知県南国市植田908 Kochi (JP).

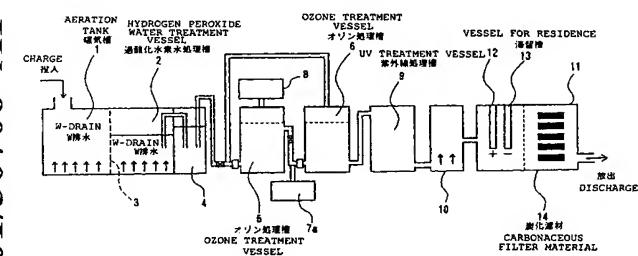
(74)代理人: 大竹正悟 (OHTAKE, Seigo); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目1番10号 第2虎ノ門電気ビル 大竹国際特許事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: IMPROVED METHOD AND APPARATUS FOR WATER TREATMENT

(54)発明の名称: 高度水処理装置及び高度水処理方法



difficult to achieve by the use of a conventional method wherein ozone or hydrogen peroxide is simply mixed with a water to be treated. In particular, the combination of treatments leads to a more improved effect of water treatment.

(57)Abstract: An improved method for water treatment which comprises subjecting a water to be treated containing a hazardous material such as a dioxin or PCB to an ozone treatment contacting the water with fine bubbles of ozone having an average diameter of 0.5 to 3 microns; and a combination of the ozone treatment with one or more of a hydrogen peroxide treatment, a UV radiation treatment, an electrolysis treatment and a treatment with a carbonaceous filter material. The above ozone treatment or combination of treatments can be used for surer realization of an intended effect of a water treatment, which is

[続葉有]

WO 01/30706 A1



(57) 要約:

単にオゾンや過酸化水素水を処理対象水に混入させてダイオキシン類、P C B等の有害物質を酸化分解しても、意図する分解効果を得るのは实际上難しい。本発明は、より確実な処理効果を実現できるオゾン処理を基本とした高度水処理方法及び高度水処理装置を提供することを目的としている。

この目的を達成するために、本発明では、ダイオキシン類、P C B等の有害物質を含む処理対象水に、平均粒径を0.5～3ミクロンに微細気泡化したオゾンを接触させるオゾン処理を行う。そしてこのオゾン処理を基本として、過酸化水素水処理、紫外線照射処理、電気分解処理、炭化滤材処理を有意に組み合わせることで高い処理効果を發揮できるようになっている。

明細書

発明の名称

高度水処理装置及び高度水処理方法

技術分野

本発明は、オゾンの強酸化力により、ダイオキシン類、P C B 等の環境ホルモンに代表される有害物質を酸化分解する高度水処理技術に関するものである。

発明の背景

現在、地球上において環境ホルモンをはじめとする有害物質の処理対策が問題とされている。その典型例としてダイオキシン類を挙げると、日本におけるダイオキシン類の発生量は、全国市町村の焼却施設のみで、2800gと発表されている（1998年度）。そのため、ダイオキシン類の発生源である焼却施設の規制強化を図って、ダイオキシン類の発生量を抑制しようとしている。

しかしながら、ダイオキシン類の発生量を抑制するだけでは、環境に存在するダイオキシン類の量を減少させるのに十分ではない。なぜならば、いったん発生したダイオキシン類が、消滅しないで環境の中で循環しているからである。従つて、ダイオキシン類の発生量を抑えると共に、この環境の中で循環しているダイオキシン類を消滅させて断ち切らないと、自然界に存在するダイオキシン類の全体量を減らすことはできない。

環境中において循環しているダイオキシン類としては、例えば、焼却施設からいったん排出されたダイオキシン類が農畜産物や魚介類等の食物を汚染し、この食物を介して人体に入り、人の排泄物により、ダイオキシン類が環境に放出される循環経路がある。そして、ダイオキシン類等の有害物質を含む排泄物は、屎尿処理場や公共下水道に集約され、或いは全国の単独浄化槽及び合併浄化槽から河川へ、更には海へと流れ込む。

このように、人間の排泄物を通じて、屎尿処理場や公共下水道に集約されるダイオキシン類は、分解処理されることなく、そのまま環境に放出されている。そ

して、環境に放出された有害物質は、魚介類等を通じて再び人体に戻る悪循環を繰り返し、やがて濃度が徐々に高まっていくことになる。このようなダイオキシン類の悪循環を、どこかで断ち切らないと、前述したように、ダイオキシン類の発生量を抑制しても、環境中に現存するダイオキシン類の人体への影響を減少させることはできない。

こうした背景の下、処理対象水中の有害物質を分解処理する技術として、オゾン処理や過酸化水素水処理が知られている。これらの処理によれば、確かに有害物質が酸化分解され一応の成果を上げてはいるが、これらの処理技術の殆どは単にオゾンや過酸化水素を処理対象水に混入させたり、混入後に攪拌するだけであって、必ずしも十分な有害物質の分解効果を発揮できるとは言い切れないものであった。そして、現時点でも上述のようなダイオキシン類を含む有害物質は環境中の水系に益々増えてきているのであって、より高い処理効果を期待できる新たな高度水処理技術の到来が切望されていた。

発明の開示

本発明は、以上のような要請に応えるべく発明されたものである。即ち、本発明は、従来の水処理技術のように単にオゾンを利用するだけでなく、より高い処理効果を発揮して人体からの排泄物を通じたダイオキシン類等の有害物質の悪循環を断ち切ることのできるオゾン処理を基本とする高度水処理技術を提供することを目的としている。

この目的を達成すべく、本発明による汚水の高度水処理方法は、ダイオキシン類、P C B 等の有害物質を含む処理対象水に、例えば平均粒径（気泡径）が0.5～3ミクロンの微細気泡化したオゾンを接触させ処理対象水に含まれる前記有害物質を酸化分解するオゾン処理を実行することを、基本的な処理方法としている。そして、具体的な高度水処理装置として本発明は、例えば平均粒径が0.5～3ミクロンの微細気泡化したオゾンを滞留的に処理対象水に接触させて前記有害物質の酸化分解を行うオゾン処理装置を備えることを特徴としている。

この高度水処理方法及びそれに用いられるオゾン処理装置では、処理対象水に対して単にオゾンを供給するのではなく、オゾンを微細気泡化して処理対象水に

供給するようにしている。つまり微細気泡化されたオゾンは、一つ一つの気泡の浮力が極めて小さいため水中での滞留時間を大幅に長く、且つ、処理対象水に対する接触面積を格段に大きくすることができるうことになる。この結果、単にオゾンを曝気させる従来の水処理方法と異なって、水中に溶存する有害物質の酸化効率を飛躍的に向上することができるうことになる。

上記のような本発明の高度水処理方法及び装置で対象としている「処理対象水」としては、ヘドロや土壌を含む排水、屎尿、家畜糞尿を含む下水、家庭雑排水、医療排水、製紙排水、工場排水などの汚染度の高いものから、河川や湖沼の水や、浴場、プール等に用いられる汚染度の低い水まで含まれる。つまり、有害物質を分解する処理なので、有害物質を含む処理対象水である限り、その汚染源が何であるかの種類は問わない。

また、分解処理可能な有害物質は、ダイオキシン類やPCB他の環境ホルモンである。尚、大腸菌、サルモネラ菌、狂牛病等の伝染性病原菌の殺菌が可能なことは言うまでもない。

そして、この高度水処理装置は、固定型でも良いし、車載移動型にしても良いが連続処理できることを特徴としている。

上述のように、微細気泡化されたオゾンは浮力が極端に小さく、水中での滞留時間が極めて長い。そのため、微細気泡化したオゾンを単にオゾン処理槽に供給するだけでは、槽内の処理対象水にオゾンが万遍なく行き渡るのに長時間が必要とし、その分オゾンを微細気泡化することによって始めて得られる高い酸化分解能力を十分に生かし切れないという難点がある。そこで本発明の処理方法では、微細気泡化したオゾンを処理対象水に万遍なく拡散させる一つの方法として、処理系内に設置される処理槽どうしを連結する送水管へ微細気泡化したオゾンを供給するようにしている。送水管の内部では勢いよく処理対象水が流通しているため、この送水管内を流れる処理対象水に、オゾン発生装置、オゾン気泡微細化装置（ラインミキサー方式、過流タービンポンプ方式）を備える“オゾン供給手段”によって微細気泡化したオゾンを供給すれば、オゾンは、その流勢に乗ってオゾン処理槽内に勢いよく放流されて槽内にくまなく拡散される。

また、本発明では微細気泡化したオゾンを拡散させる他の方法として、処理対

象水に微細気泡化したオゾンを滞留的に接触させるオゾン処理槽を処理系内に設け、槽内の処理対象水に強制対流状態を生じさせるように前記オゾン処理槽の底部からオゾンを噴出するようにしている。換言すれば、処理対象水に微細気泡化したオゾンを滞留的に接触させるオゾン処理槽を処理系内に設け、槽内の処理対象水とオゾン発生装置から供給されるオゾンを強力に回転させて強制対流状態を生じせる、オゾン処理槽の底部に設置したオゾン気泡微細化装置（旋回方式）を用いたオゾン処理装置にてオゾン処理を行う。この場合は、処理対象水とオゾンを強力に回転させて例えば平均粒径が10～20ミクロン又は50～60ミクロンのオゾンを噴出するようにしてある。

また、上記高度水処理方法又は装置については、オゾン処理槽が1槽であってもよいが、前後で連続して複数備えておけば、より高い酸化分解効果を発揮できる。そしてオゾン処理槽を複数備える場合には、単に前後で連続して設置するのではなく、後置オゾン処理槽の処理対象水中から浮上した余剰オゾンを前置オゾン処理槽に還流させるようにすれば、オゾンを有効活用することができて好ましい。

本発明の高度水処理方法及び装置は、以上のように、微細気泡化したオゾンによる強酸化力をを利用して処理対象水中の有害物質をほぼ酸化分解することができるが、本発明ではさらに、処理対象とする汚水に応じて過酸化水素水処理、電気分解処理、紫外線照射処理、炭化濾材接触処理（炭化濾材処理）を有意に組み合わせて行うことで、さらに一層効果的な有害物質の分解処理を行うようにしている。

その一つの処理タイプは、上水道、プール、浴場、河川等のように比較的汚染負荷が低い汚水の高度処理に好適な例で、この例ではオゾン処理、紫外線照射処理、炭化濾材接触処理をこの一連の順で行う高度水処理方法及び装置として構成している。なお、紫外線照射処理とは、紫外線照射による脱塩素化反応で、有害塩化物を分解処理するものである。炭化濾材処理とは、特殊濾材により処理対象水中に残存する有害物質を吸着除去するものである。

ここで処理する汚水は比較的汚染負荷が低いので、オゾン処理で有害物質を殆ど分解処理できるが、オゾン処理を行ってもなお残留する有害物質を紫外線照射

処理によって分解するようにしている。そして、紫外線照射処理される処理対象水には、前段のオゾン処理で混入した微細気泡化されたオゾンが含まれているので、酸化力の高いヒドロキシラジカル (OH^-) をより多く生成することができ、高い分解処理効果を発揮できる。そして、この後に炭化濾材接触処理を行うことで処理対象水中に含まれるアルミ、ヒ素、カドミウム等の重金属類を吸着除去する。これに使用する炭化濾材としては、杉、松、桧等の複数の針葉樹を原料として 800°C ~ 900°C の高温帯で炭化することによって得られた針葉樹炭化濾材を使用すると、非常に吸着効果が高まる。こうした一連の処理を経ると、飲料水レベルまで浄化された水を得ることができる。また、この処理方法及び装置によれば、比較的簡略な処理で十分な処理効果を発揮でき、コストも低廉に抑えることができる。

また他の処理タイプは、し尿、下水道、農業集落排水等のように比較的汚染負荷が高い汚水の高度処理に好適な例で、この例では過酸化水素水処理、オゾン処理、紫外線照射処理、炭化濾材接触処理を、この一連の順で行うようにした高度水処理方法及び高度水処理装置として構成している。なお、過酸化水素水処理とは、液体である過酸化水素水を、処理対象水中に混入する処理であり、過酸化水素水による酸化力で微生物等の殺菌を行い、有害物質を酸化するものである。

ここで処理する汚水は比較的汚染負荷が高く、し尿を処理する必要性があることから、臭気やし尿残査を処理するための過酸化水素水処理をオゾン処理に先だって行うようにしている。そして、この場合には、処理系内で処理対象水から発生する臭気エアーを、平均粒径が $0.01 \sim 0.02\text{ mm}$ 程度となる気泡として前記過酸化水素水に混入し酸化分解するとよい。臭気エアーを微細気泡化することで、過酸化水素水による酸化分解を高効率で行えるからである。高効率処理という点では、処理対象水のPH値を $8 \sim 10$ に予め調整しておくとさらに良く、さらに処理対象水中に少なくとも金、酸化銅又は酸化鉄の何れか一つを投入して過酸化水素水による酸化処理を促進させようとしてもさらに良い。そして、こうした過酸化水素水処理に続けて、上述のようなオゾン処理、紫外線照射処理、炭化濾材接触処理を行うことで、処理対象水を飲料水レベルまで浄化することができる。

さらに、他の処理タイプは、特定工場の排水、廃棄物最終処分場の排水等のように有害な重金属類を含む汚水の高度処理に好適な例で、この例では過酸化水素水処理、電気分解処理、オゾン処理を、この一連の順で行う高度水処理方法及び高度水処理装置として構成している。なお、電気分解処理とは、酸化反応や脱塩素化反応では分解できないアルミ、ヒ素、カドミウムその他の重金属類を電気分解により処理するものである。

ここで処理する汚水は重金属類を含むため、上述の過酸化水素水処理を行ってから電気分解処理を行うようにしている。こうすることで、過酸化水処理を経た処理対象水中に残留している過酸化水素水によって電気分解をより高効率に行うことができる。こうして重金属類を除去した後、上述のオゾン処理を行うことで、処理対象水を飲料水レベルにまで浄化することができる。

以上のような各処理タイプにおける紫外線照射処理を行う処理槽としては、紫外線光源と二酸化チタンを塗工した内壁とを備える紫外線照射処理槽を設け、前記内壁に対して紫外線を照射して槽内の臭気を消化させる光触媒処理も併せて行うようにするとさらによい。これによれば、ヒドロキシラジカルによる有害物質の分解効率をより高効率に促進させることができるからである。この紫外線照射処理槽は、二酸化チタンが塗工された複数の隔壁を備え、隣接する隔壁間の間隔が30cmを越えないように配置したものとして構成できる。より具体的には、上下方向に伸長する有底筒状の本体部を備えており、該本体部には、その径方向における中央に紫外線ランプが設けられ、該紫外線ランプを中心として放射方向に沿って板面が伸長させた複数の隔壁が設けられているものとして構成する。これによれば、光触媒効果を発揮する電子を処理槽内にくまなく飛散させることができるので、光触媒効果を十分に発揮できる。

なお、以上のような各処理タイプは一連のものとして構成してあるが、勿論、各処理系に沈殿処理を行う沈殿処理槽を設けるようにし、処理対象水に含まれる不純物を沈殿除去するようにしてもよい。

また、曝気処理を行って処理対象水に含まれる有機汚濁の生物的処理を行うようにしてもよい。

但し、いずれの場合も本発明の高度水処理装置又は高度水処理方法によって得

られる処理水は食品衛生法 26 項目の飲料水適格水質基準以上の水質を確保したものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施形態による固定型の高度水処理装置（設備）を示す説明図である。

図 2 は、本発明の他の実施形態による車載型の高度水処理装置（設備）を示す説明図である。

図 3 は、図 2 で示す車載型の高度水処理装置を平面視した説明図である。

符号の説明

- 1 曝気槽
- 2 過酸化水素水処理槽
- 3 隔壁（ネット）
- 4 貯留層
- 5, 6 オゾン処理槽
- 7 a 無声オゾン発生装置
- 7 b オゾン気泡微細化装置
- 8 排オゾン処理装置（無害化装置）
- 9 紫外線照射槽
- 10 pH調整槽
- 11 滞留層
- 12, 13 電極
- 14 炭化濾材
- 15 大型トラック
- 16 貯留槽
- 17 真空発生装置

1 8 発電ユニット
1 9 スクリーン
2 0 , 2 1 オゾン処理槽
2 2 a オゾン発生装置
2 2 b オゾン気泡微細化装置
2 3 排オゾン処理装置
2 4 紫外線照射槽
2 5 炭化濾材処理槽
2 6 滞留槽
2 7 炭化濾材
W 排水

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態を図1に基づいて説明する。図1は、この発明の高度水処理装置を備えた固定型の設備を示す図である。曝気槽1は、バキュームカーナにより、最初に屎尿を含む排水Wが投入されるところである。この曝気槽1では、下側から0.01～0.02mm程度の極細気泡が吹き込まれ、異物（固化物）が沈殿分離される。このように曝気槽1に極細気泡を吹き込むことによって、水中での極細気泡の滞留時間を長くすることができ、また処理対象水に対する接触面積も大きくすることができることから、水中の溶存有機物に対する酸化効率を向上させることができる。また、この曝気槽1には、排水W中に石灰が投入され、排水Wをアルカリ化している。

曝気槽1に隣接して、過酸化水素水処理槽2が設けられている。過酸化水素水処理は、この過酸化水素水処理槽2で行われる。この過酸化水素水処理槽2と前記曝気槽1との間は、ネット状の隔壁3により仕切られており、異物が過酸化水素水処理槽2へ行かないようになっている。そして、この過酸化水素水処理槽2の中に、pH8～pH10程度に調整した排水Wが移され、液体の過酸化水素水が投入される。ここで、排水Wを事前にアルカリ化するのは、過酸化水素水による酸化分解力を高めることができるからである。pH調整剤として石灰等が好適

である。この過酸化水素水処理槽 2 でも、曝気槽 1 と同様に下側から極細気泡が吹き出されているため、投入された過酸化水素水は、この極細気泡の攪拌効果により、排水 W と混合される。排水 W と過酸化水素水との混合はエアー攪拌によるのが好ましいからである。過酸化水素水は排水 W と混合されることにより、酸素 (O) を放出し、この酸素により、排水 W 中に含まれるダイオキシン類等の有害物質を酸化分解することができる。過酸化水素水処理槽 2 における消臭効果を高めるために、過酸化水素水処理槽 2 の上部であってこの槽 2 の内表面に二酸化チタンが塗工され、またこの槽 2 の天井部分に蛍光灯を備えている。これは、二酸化チタンによる光触媒機能が発揮されることにより過酸化水素水処理槽 2 における消臭効果を高めるためである。また、過酸化水素水処理槽 2 内の上部には扇風機が設けられて、槽内の空気を攪拌しているので光触媒の機能が高められている。

過酸化水素水処理された排水 W は、いったん貯留槽 4 に溜められる。貯留槽 4 を経た後排水 W は、オゾン気泡微細化装置 7 b、オゾン発生装置 7 a、及びオゾン処理槽 5、6 からなるオゾン処理装置に送られる。オゾン処理は、このオゾン処理装置で行われる。オゾン処理槽 5、6 の内部では、オゾンガスから発生した酸素 (O) の酸化力により、処理対象水中のダイオキシン類等の有害物質が酸化分解される。オゾン処理槽は 1 槽のみでもよいが、通常は 2 連からなるオゾン処理槽にてオゾン処理が行われる。後側のオゾン処理槽 6 の入口付近の排水用配管（処理対象水用配管）には、無声放電オゾン発生装置 7 a に接続されたオゾン気泡微細化装置 7 b が接続され、そこからオゾンガスが 0.5 ~ 3 ミクロン程度の極細気泡として供給される。後側のオゾン処理槽 6 の下部から吹き出されたオゾンガスは、いったん槽上部に溜まった後、前側のオゾン処理槽 5 の入口付近の排水用配管に設けられたオゾン気泡微細化装置 7 b に送られる。そして再度オゾンガスが微細化されて前側のオゾン処理槽 5 に排出される。前側のオゾン処理槽 5 に送られたオゾンガスのうち処理槽上部に溜まったオゾンは、排オゾン処理装置 8 により無害化されて大気に放出される。こうすればオゾンの有効利用を図ることができるからである。なお、後置オゾン処理槽 6 上部に滞留するオゾンは注入量の 1 / 10 程度であり、前置オゾン処理槽 5 の入口付近に設けられるオゾン気

泡微細化装置 7 b は後置オゾン処理槽 6 の入口付近に設けられるオゾン気泡微細化装置 7 b の 1 / 10 程度の能力を有するものでよい。なお、後置オゾン処理槽 6 から前置オゾン処理槽 5 へオゾンを移送するに際し、オゾンの濃度を感知するようにしておき、一定濃度を感知した時に移送するようにしている。排オゾン処理は、処理槽 5 上部に溜まったエアーに残存する微細オゾンを遠心分離、逆浸透膜または濾材等を用いて分離した後、プラズマ消却処理か、800°C ~ 900°C で一定時間以上高温処理した針葉樹特殊炭化材による吸着処理のいずれかで行うことができるが、ここではプラズマ消却処理をしている。なお、ここで用いているオゾン発生装置 7 a は公知の無声放電オゾン発生装置であり、オゾン気泡微細化装置 7 b は、ラインミキサー方式のオゾン気泡微細化装置である。ラインミキサー方式は、通常のオゾン発生装置 7 a から供給されたオゾンと排水 W を混合し、オゾンと排水 W を同時にオゾン気泡微細化装置 7 b に通すことによって、ラインミキサーの攪拌力で、オゾンを微細として処理対象水中に存在させるものである。この方式によれば、オゾンの気泡は、粒径（気泡径）を 0.5 ~ 3 ミクロンとすることが好ましい。0.5 ~ 3 ミクロンとしたのは、3 ミクロンより大きいとオゾン処理の効率が悪いからである。また、0.5 ミクロンより小さくすると処理対象水中にオゾン気泡を分散させるのが困難になり超音波処理装置等の余分なオゾン分散装置が必要となり実用的ではないからである。また、オゾンの注入量（処理対象水と接触させるオゾン量）は、処理対象水の有機物溶存状況等から決定するが、処理対象水 1 リットル当たり 0.004 ~ 0.0015 mg (4 ~ 15 ppm)、好ましくは 0.004 ~ 0.008 mg とする。0.004 mg / l より少ないとオゾン投入による効果が少なく、0.015 mg / l を越えると処理液中のオゾン濃度が飽和するので、投入した分だけ無駄になるからである。こうすることにより、従来不可能であった、ダイオキシン等の有害物質を含む処理対象水の連続処理が実用レベルで可能となる。すなわち、従来は注入オゾンの大きさが 0.2 ~ 0.3 mm 程度であったためオゾン処理槽の中をオゾンが数秒で浮上してしまい、処理対象水中での接触時間が極端に短くなっていた。そのため有害物質を約 80% 分解させるためには、処理対象水 1 リットル当たり、70 ~ 100 mg の大量のオゾンを 30 ~ 300 分の間注入し続け、バッチ式で処理し

なければならなかった。それに対し本例では、0.5～3ミクロンの粒径を持つオゾンを処理対象水1リットル当たり0.004～0.0015mg注入することで、オゾンの酸化反応・溶解性が極めて高められるため、高効率で処理が可能となり、連続式のオゾン処理槽で2分間処理すれば、約80%の有害物質を分解することが可能となる。本例では、オゾンを0.5～3ミクロンの微細として処理対象水に接触させるため、従来型の100倍以上の高効率の酸化分解処理が可能となり、処理機器の小型化等、イニシャルコスト、ランニングコストの低減等に資する経済効果を有する。

オゾン処理槽5、6を経た排水Wは紫外線照射槽9からなる紫外線照射処理装置に送られ、そこで波長180nm～310nm程度の紫外線が照射される。紫外線照射処理はこの紫外線照射槽9で行われ、紫外線照射による脱塩素化反応によりダイオキシン類等を分解処理することができる。またこの場合、紫外線照射槽9中の排水W中に残存している微細オゾンの存在により、紫外線照射により、オゾンよりはるかに酸化力の強力なヒドロキシラジカル(OH⁻)の生成を期待できることから、全段のオゾン処理のみでは分解できなかったダイオキシン類等の分解を確実にすることが期待できる。

紫外線によるダイオキシン等有害物質の分解効率を高めるために、紫外線照射槽9の内部表面に二酸化チタンを塗工して、光触媒を利用した分解を併用している。この場合に、光触媒に関する二酸化チタンより発する電子の飛距離は15cm程度であることから、紫外線照射槽9を大型化する場合は、紫外線照射槽9内部を隔壁で分離し、隔壁相互間の距離を30cm以内とする必要がある。そこで、本実施形態では、円柱状の紫外線処理槽の中心軸部分に紫外線ランプを設ける一方、紫外線処理槽9側壁を基端として紫外線ランプ方向に延び紫外線ランプの手前で末端となる、二酸化チタンが表面に塗工された複数の隔壁(図示せず)とを備えた紫外線照射槽9とし、隣接する隔壁相互間の距離は30cmを超えないこととしている。

紫外線照射槽9を経た排水Wは、pH調整槽10にいったん溜められる。pH調整槽10では、石灰が投入され、排水Wをあらためてアルカリ化する。

pH調整槽10を経た排水Wは、次に電気分解処理を行う電気分解処理槽と炭

化濾材処理を行う炭化濾材処理槽とからなる滞留槽11に送られる。滞留槽11には、電気分解用の一対の電極12、13と、複数枚の炭化濾材14が設けられている。電気分解処理は、主に元々酸化処理されないヒ素、シアン、アルミ、カドミウムなどの有害重金属類を除去するために行われる。電気分解処理装置は、処理対象水中に含まれている除去の必要な有害重金属類の種類により異なる。すなわち、毒性の強いカドミウム、ヒ素、有機スズ等を含む処理対象水に比べて、アルミニウム、マンガン又はNaClのみを含む処理対象水である場合には、金額的にも安価な、簡単な電気分解装置で足りるからである。ここでは、毒性の強いカドミウム等を分解できる電気分解装置が用いられている。

炭化濾材処理は、それまでに行われた処理では完全に分解されなかつたダイオキシン類や、元々酸化処理されないヒ素、シアン、アルミ、カドミウムなどの有害重金属類を除去するために行われる。炭化濾材14と処理対象水との接触は、処理対象水を1分間に1キロリットル処理する場合に当たり炭化濾材14を800kg～12,000kg用いた滞留槽11で処理する。処理対象水は長時間滞留処理すればダイオキシン類や重金属類の吸着除去が確実になる。しかしながら、本発明の特徴である連続処理を効率的に行うためには、滞留時間は30分以下とすることが好ましく、ここでは2分としている。炭化濾材14としては、活性炭よりも吸着力に優れた、杉、松、桧等の針葉樹の炭化濾材を用いている。それは、活性炭による場合は最低1時間程度の滞留時間を要し、1年間で交換する必要があるのに対して、針葉樹特殊炭化濾材を用いれば30分の滞留時間で十分であり、交換時期は5年となるからである。さらに、ここで用いる針葉樹炭化濾材14は、細孔の大きさが30～70Åの杉、20～50Åの松、10～30Åの桧の混合物からなるため、細孔の大きさが特定範囲で均一である活性炭を用いるよりも多くの有害物質を吸着できるからである。なお、この針葉樹炭化濾材14は、杉、松、桧等の複数の針葉樹を原料として800℃～900℃の高温帶で炭化することによって得られる。

以上の処理で排水Wは、食品衛生法で規程する26項目の飲料水適格水質基準を超える水質となり飲料水レベル以上の水として環境に放出することができる。環境に放出しても、ダイオキシン類等を含まないため、そのような有害物質の悪

循環を断ち切ることができる。また、上記のような処理によれば、大腸菌をはじめとするあらゆる細菌や病原菌を死滅させることができると同時に、消臭や脱色の効果も発揮することができる。

本例によるダイオキシン類の処理は、光触媒を行わない場合でも、オゾン処理だけで約70%除去可能であり、オゾン処理と紫外線照射処理を併せると約95%除去可能である。光触媒を行う場合は、オゾン処理及び紫外線照射処理を併せて約99%除去可能である。そしてこれに電気分解処理及び炭化濾材処理を経れば約100%の除去が可能である。また、P C B、ノニルフェノール、非イオン系界面活性剤その他の環境ホルモン類の処理は、オゾン処理のみで定量下限値以下に分解除去することが可能である。

なお、本実施形態による高度水処理方法によれば、排水Wの処理量は、毎分0.025～14キロリットルである。

次に上述の実施形態の変形例について説明する。

曝気槽においては、投入される屎尿等からの発散臭気が問題となる。そこで、曝気槽上部に溜まった臭気を吸引し、汚水等とは別経路で過酸化水素水処理槽の下部から排出させることにより消臭する、消臭ラインを別途設けることができる。

過酸化水素水処理槽においては、過酸化水素水による酸化を促進するために、酸化促進剤としての金、酸化銅及び酸化鉄のいづれか一つ又は二つ以上を用いてもよい。これらの酸化促進剤を過酸化水素水処理槽中に投入することにより、酸化効果を促進させることができる。酸化促進剤を用いない場合は、過酸化水素水槽の上部に吊り上げておけばよい。

貯留槽では、過酸化水素水処理槽と同様に、槽上部に二酸化チタンを塗工して蛍光灯の光を当てることにより光触媒効果により残っている汚臭を消臭することとしても良い。

オゾン処理に用いられる微細オゾンを発生させる方式には、ラインミキサー方式の他に旋回方式、過流タービンポンプ方式等がある。旋回方式は、オゾンと処理対象水の混合物を羽根や突起物を回転させて処理対象水中にオゾンの微

細を発生させるもので、オゾンを粒径が10～60ミクロンとすることができます。また、過流タービンポンプ方式は、タービンポンプの攪拌力によりオゾンを微細化するものであり、オゾンを粒径が20～80ミクロンとすることができます。オゾンの粒径をラインミキサー方式の場合は、0.5～3ミクロン、旋回方式の場合は10～20ミクロン又は50～60ミクロン、過流タービンポンプ方式の場合は20～80ミクロンの微細とする。旋回方式、過流タービンポンプ方式の場合に上記粒径としたのは、それぞれの最大粒径より大きいと処理効率が悪くなり好ましくないからである。またそれぞれの最小粒径より小さいとオゾン微細化の処理上装置が高価になってしまい、処理効率との関係から好ましくないからである。

また、オゾンの注入量（処理対象水と接触させるオゾン量）は、処理対象水の有機物溶存状況等から決定するが、処理対象水1リットル当たり0.004～0.0015mg(4～15ppm)とする。0.004mg/lより少ないとオゾン投入による効果が少なく、0.015mg/lを越えると投入したオゾン量当たりの処理効率が悪くなるからである。

オゾン処理槽への微細オゾンの供給方法は、オゾン気泡微細化装置の種類によって異なる。過流タービンポンプ方式の場合は、上述の例のラインミキサー方式と同様であり、微細オゾン発生装置が処理対象水用配管中に設けられ、微細オゾンが分散した処理対象水がオゾン処理槽に供給される。一方、旋回方式では、処理対象水用配管中にオゾン気泡微細化装置が配置されることなく、オゾン処理槽の底部に配置されてそこから微細オゾンが供給される。

なお、いずれの方式を採用しても、微細オゾンはほとんど瞬時にオゾン処理槽全体に行き渡る。従って、オゾン処理槽の形状も縦長、横長をはじめ、どのような形状であってもよい。

排オゾン処理は、2連結したうちの前置のオゾン処理槽の上部に排オゾン処理槽を設けて行うが、紫外線照射槽の後に別に設けた排オゾン処理槽においても行なうことが好ましい。なお、屎尿等の受け入れ貯水槽にオゾン処理槽上部エアーを送付して消臭のために廃棄すべきオゾンを有効利用することもできる。この場合は、屎尿等の受け入れ貯水槽の上に排オゾン処理槽を設ける。

本発明の別の実施形態では、図1に示した固定型の装置において、滞留槽11中の電気分解処理を貯留槽4とオゾン処理槽6の間に行う。こうすることにより、残存する過酸化水素水により電気分解が効率的に行われる。

図2及び図3は、この発明の別の実施形態を示す図である。尚、以下の説明において、図1で示す実施形態と重複する説明は省略する。この実施形態では、車載式の装置を示している。大型トラック15の荷台には、排水Wをバキューム吸入する貯留槽16が設けられている。17は真空発生装置で、排水Wをバキューム吸引するためのものである。また、18は発電ユニットである。

この貯留槽16内の排水Wは、スクリーン19を介して2つのオゾン処理槽20、21に順次送られる。この車載式の場合は、スペースが狭いために、「過酸化水素水処理槽」は省略している。その代わりに、オゾン処理槽20、21でのオゾン処理能力は高めてある。オゾン処理槽20、21には、それぞれ、オゾン発生装置22a、オゾン気泡微細化装置22bそして排オゾン処理装置23が付設されている。2つのオゾン処理槽20、21を経た排水Wは、紫外線照射槽24に送られ、そこで紫外線により有害物質が更に分解される。

紫外線照射槽24を経た排水Wは、次に炭化濾材処理槽25に送られる。炭化濾材処理槽25には砂が堆積しており、排水Wを濾過して固形成分を取り除く。そして、排水Wは最後に滞留槽26に送られる。滞留槽26には複数枚の炭化濾材27が設けられている。この滞留槽26で一定時間排水Wを溜めて有害重金属類を吸着除去するため、排水Wは飲料水レベル以上の水になり、環境に放出することができる。この実施形態では、車載式のため、どこにでも移動して排水Wを処理することができる。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、ダイオキシン類等の有害物質を確実に酸化分解することができるため、人体からの排泄物や工業廃水等を通じた有害物質の悪循環を断ち切るのに効果がある。

請求の範囲

1. ダイオキシン類、P C B等の有害物質を含む処理対象水に微細気泡化したオゾンを接触させ処理対象水に含まれる前記有害物質を酸化分解するオゾン処理を実行する高度水処理方法。
2. 微細気泡化したオゾンの平均粒径が0.5～3ミクロンである第1項に記載の高度水処理方法。
3. 微細気泡化したオゾンの平均粒径が10～20ミクロンである第1項に記載の高度水処理方法。
4. 微細気泡化したオゾンの平均粒径が50～60ミクロンである第1項に記載の高度水処理方法。
5. 微細気泡化したオゾンの平均粒径が20～80ミクロンである第1項に記載の高度水処理方法。
6. 処理系内に設置される一の処理槽と他の処理槽とを連結する送水管に微細気泡化したオゾンを供給するようにしてある第1項、第2項又は第5項の何れか1項に記載の高度水処理方法。
7. 処理対象水に微細気泡化したオゾンを滞留的に接触させるオゾン処理槽を処理系内に設け、槽内の処理対象水に強制対流状態を生じさせるように前記オゾン処理槽の底部から前記オゾンを噴出するようにしてある第1項、第3項又は第4項の何れか1項に記載の高度水処理方法。
8. 前記オゾン処理槽を前後で連続して設け、前置オゾン処理槽に後置オゾン処理槽の廃オゾンを還流させるようにしてある第6項又は第7項に記載の高度水処理方法。
9. 前記オゾン処理に先だって、又は、前記オゾン処理の後に、処理対象水に對して過酸化水素水処理を行うようにしてある第1項～第8項の何れか1項に記載の高度水処理方法。
10. 処理系内で処理対象水から発生する臭気エアーを微細気泡化して前記過酸化水素水に混入し酸化分解するようにしてある第9項に記載の高度水処理方法。
11. 微細気泡化した臭気の平均粒径が0.01～0.02mmである第10項

に記載の高度水処理方法。

12. 過酸化水素水処理に先だって、処理対象水を PH 8 ~ 10 に調整するようにしてある第 9 項～第 11 項の何れか 1 項に記載の高度水処理方法。

13. 過酸化水素水処理を行う処理対象水中に、少なくとも金、酸化銅又は酸化鉄の何れか一つを投入して過酸化水素水による酸化処理を促進させるようしてある第 9 項～第 12 項の何れか 1 項に記載の高度水処理方法。

14. 前記オゾン処理に先だって、処理対象水に対して電気分解処理を行うようしてある第 1 項～第 13 項の何れか 1 項に記載の高度水処理方法。

15. 有害物質の酸化分解に作用しなかった残留オゾンを含む前記オゾン処理後の処理対象水に対して紫外線照射処理を行うようしてある第 1 項～第 14 項の何れか 1 項に記載の高度水処理方法。

16. 紫外線照射処理の後に、処理対象水に対して電気分解処理と炭化濾材接触処理を行うようしてある第 15 項に記載の高度水処理方法。

17. 処理系内に、紫外線光源と二酸化チタンを塗工した内壁とを備える紫外線照射処理槽を設け、前記内壁に対して光を照射して槽内の臭気を消化させる光触媒処理を行うようしてある第 1 項～第 16 項の何れか 1 項に記載の高度水処理方法。

18. ダイオキシン類、PCB 等の有害物質を含む処理対象水を浄化処理する高度水処理装置において、

微細気泡化したオゾンを滞留的に処理対象水に接触させて前記有害物質の酸化分解を行うオゾン処理槽を備えることを特徴とする高度水処理装置。

19. 少なくとも前記オゾン処理槽又は前記オゾン処理槽の流入側に配管された送水管の何れか一方に対して微細気泡化したオゾンを供給するオゾン供給手段を備える第 18 項に記載の高度水処理装置。

20. オゾン供給手段は、オゾンを平均粒径 0.5 ~ 3 ミクロンに微細気泡化するようになっている第 19 項に記載の高度水処理装置。

21. オゾン供給手段は、オゾンを平均粒径 10 ~ 20 ミクロンに微細気泡化するようになっている第 19 項に記載の高度水処理装置。

22. オゾン供給手段は、オゾンを平均粒径 50 ~ 60 ミクロンに微細気泡化す

るようになっている第19項に記載の高度水処理装置。

23. オゾン供給手段は、オゾンを平均粒径20～80ミクロンに微細気泡化するようになっている第19項に記載の高度水処理装置。

24. 前記オゾン処理槽を前後で連続して備え、後置オゾン処理槽の処理対象水中から浮上した余剰オゾンを前置オゾン処理槽に還流させるようにしてある第18項、第20項～第24項の何れか1項に記載の高度水処理装置。

25. 前記オゾン処理槽の流入側又は流出側に過酸化水素水処理槽を備える第18項～第24項の何れか1項に記載の高度水処理装置。

26. 処理系内で処理対象水から発生した臭気エアーを微細気泡化して過酸化水素水に供給する臭気供給手段を備える第25項に記載の高度水処理装置。

27. 臭気供給手段は、臭気エアーを平均粒径0.01～0.02mmとするようになっている第26項に記載の高度水処理装置。

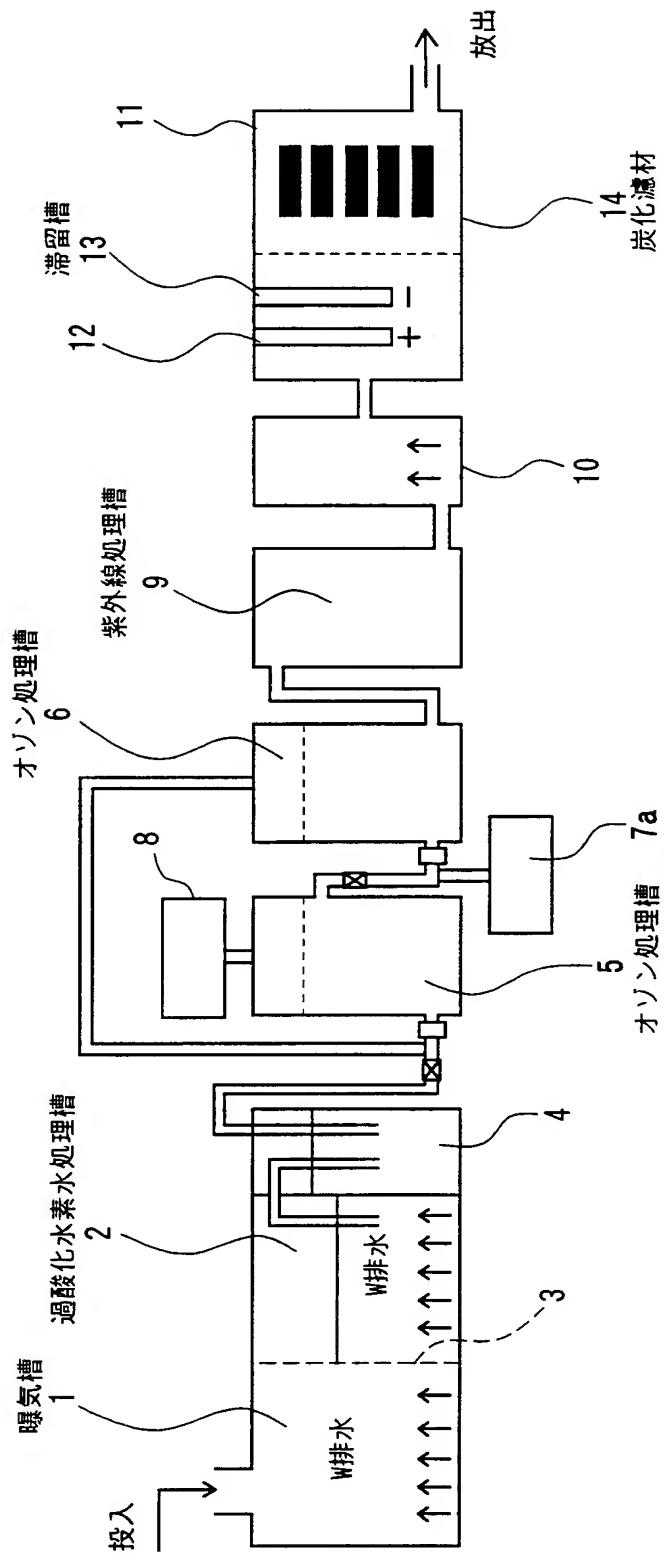
28. 前記オゾン処理槽の流出側に、紫外線光源と二酸化チタンが塗工された内壁とを有する紫外線照射処理槽を備える第18項～第27項の何れか1項に記載の高度水処理装置。

29. 紫外線照射処理槽は、二酸化チタンが塗工された複数の隔壁を備え、隣接する隔壁間の間隔が30cmを越えないように配置してある第28項に記載の高度水処理装置。

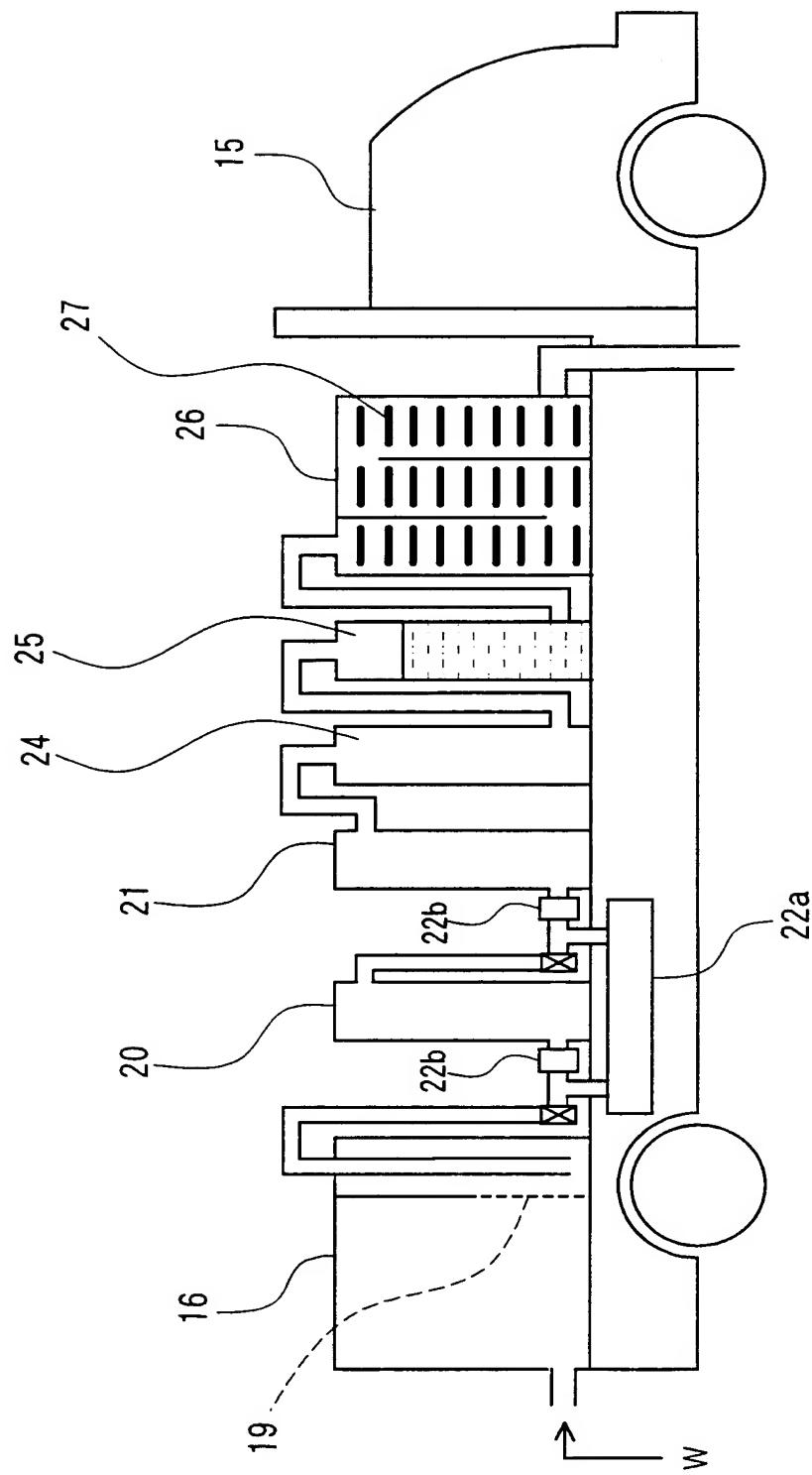
30. 紫外線照射処理槽は、上下方向に伸長する有底筒状の本体部を備えており、該本体部には、その径方向における中央に紫外線ランプが設けられ、該紫外線ランプを中心として放射方向に沿って板面が伸長させた複数の隔壁が設けられている第29項に記載の高度水処理装置。

31. 紫外線照射処理槽の流出側に、杉、松、桧等の複数の針葉樹を原料として800°C～900°Cの高温帯で炭化することによって得られた針葉樹炭化濾材を有する炭化濾材処理槽を備える第30項に記載の高度水処理装置。

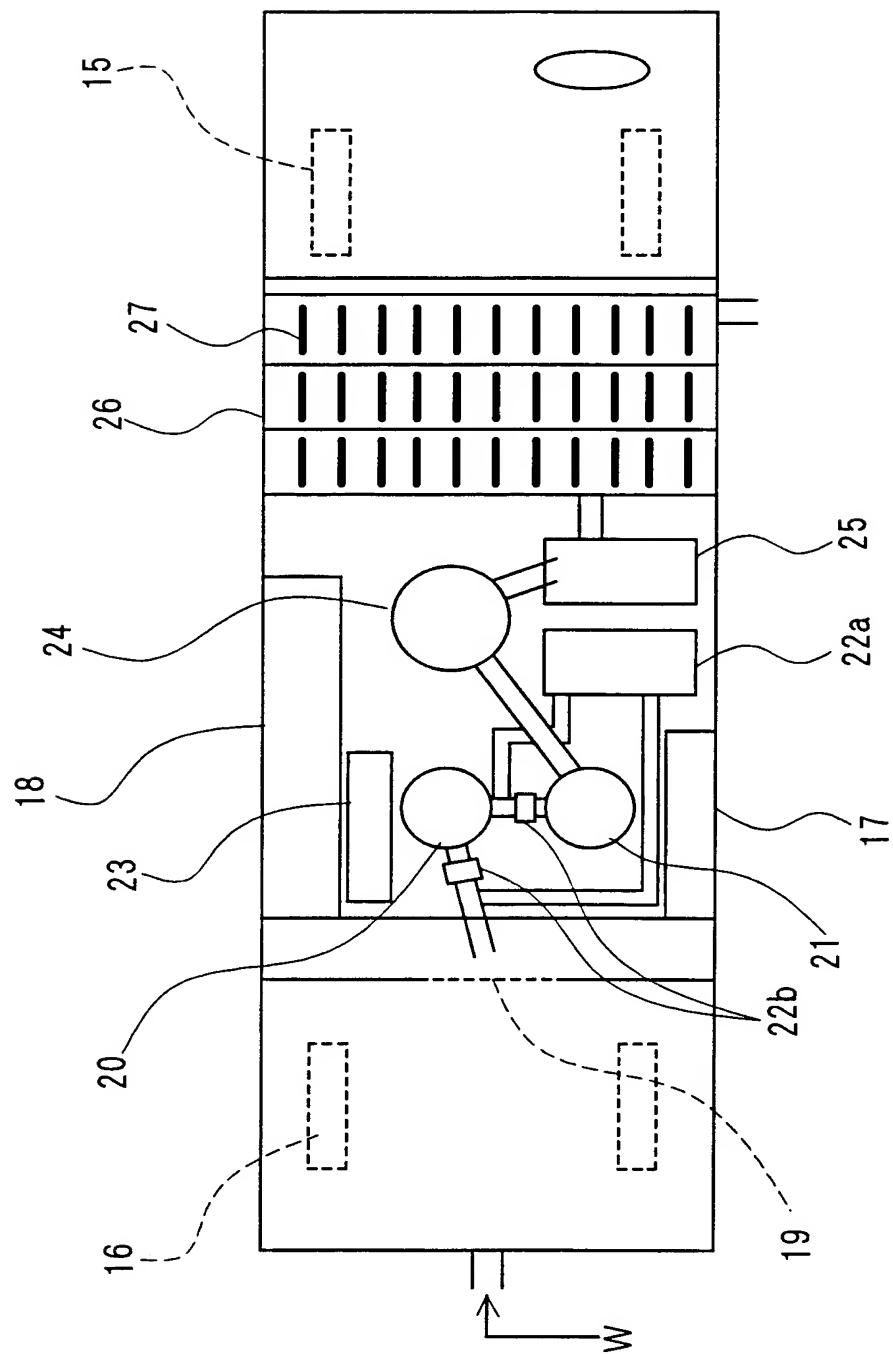
四一第



第2図



第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C02F1/78, C02F1/32, C02F1/461, C02F1/72, B01D39/20, B01D53/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C02F1/32, C02F1/461, C02F1/72, C02F1/78, B01D39/20, B01D53/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-33593, A (Ebara Corporation), 09 February, 1999 (09.02.99),	1-5, 9, 15, 18-23, 25
Y	Claims; Column 2, lines 33 to 43; Fig. 1 (Family: none)	6-8, 10, 11-14 16, 17, 24, 26-30 31
A		
X	JP, 11-267673, A (Seputo K.K.), 05 October, 1999 (05.10.99),	1-7, 9, 18-23
Y	Claims; Column 3, lines 17 to 25; Column 4, lines 37 to 44; Figs. 1, 2 (Family: none)	6, 7
X	JP, 7-265885, A (ORGANO CORPORATION), 17 October, 1995 (17.10.95),	1-5, 8, 18-24
Y	Claims; Column 3, lines 20 to 39; Fig. 1 (Family: none)	8, 24
Y	JP, 52-1955, A (Chiaki HAYATA), 08 January, 1977 (08.01.77), Claims (Family: none)	10, 11, 26, 27
Y	JP, 11-253970, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), Claims; Table 1	12, 13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 January, 2001 (09.01.01)Date of mailing of the international search report
23 January, 2001 (23.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07626

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	(Family: none)	
X	JP, 7-3796, U (MEIDENSHA CORPORATION), 20 January, 1995 (20.01.95), claims of utility model; Fig. 1 (Family: none)	1-5, 14, 18-23 14
X	JP, 6-277660, A (Chiyoda Kohan K.K.), 04 October, 1994 (04.10.94), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-5, 15, 18-23
Y	JP, 4-66187, A (JGC Corporation), 02 March, 1992 (02.03.92) Claims; Fig. 1 (Family: none)	16
Y	JP, 5-26187, U (Kabushiki Kaisha Nippon Photo Science), 06 April, 1993 (06.04.93), claims of utility model; Fig. 1 (Family: none)	17, 28-30
A	JP, 54-150849, A (Hironari WATANABE), 27 November, 1979 (27.11.79), Claims (Family: none)	1-31

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C02F1/78, C02F1/32, C02F1/461, C02F1/72, B01D39/20, B01D53/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C02F1/32, C02F1/461, C02F1/72, C02F1/78, B01D39/20, B01D53/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI(DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-33593, A (株式会社荏原製作所) 09. 02月. 1999 (09. 02. 99)	1-5, 9, 15, 18- 23, 25
Y	特許請求の範囲, 第2欄第33行～第43行, 図1 (ファミリーなし)	6-8, 10, 11-14 16, 17, 24, 26- 30 31
A		
X	JP, 11-267673, A(株式会社セプト) 05. 10月, 1999 (05. 10. 99)	1-7, 9, 18-23
Y	特許請求の範囲, 第3欄第17行～第25行, 第4欄第37行～第44行, 図1,	6, 7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 01. 01

国際調査報告の発送日

23.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中野 孝一



4 D 2928

電話番号 03-3581-1101 内線 3419

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	図2 (ファミリーなし)	
X Y	JP, 7-265885, A (オルガノ株式会社) 17. 10月. 1995 (17. 10. 95) 特許請求の範囲, 第3欄第20行～第39行, 図1 (ファミリーなし)	1-5, 8, 18-24 8, 24
Y	JP, 52-1955, A (早田千秋) 08. 01月. 1977 (08. 01. 77) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10, 11, 26, 27
Y	JP, 11-253970, A (三菱重工株式会社) 21. 09月. 1999 (21. 09. 99) 特許請求の範囲, 表1 (ファミリーなし)	12, 13
X Y	JP, 7-3796, U (株式会社明電舎) 20. 01月. 1995 (20. 01. 95) 実用新案登録請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	1-5, 14, 18-23 14
X	JP, 6-277660, A (千代田工販株式会社) 04. 10月. 1994 (04. 10. 94) 特許請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	1-5, 15, 18-23
Y	JP, 4-66187, A (日揮株式会社) 02. 03月. 1992 (02. 03. 1992) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	16
Y	JP, 5-26187, U (株式会社日本フォトサイエンス) 06. 04月. 1993 (06. 04. 93) 実用新案登録請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	17, 28-30
A	JP, 54-150849, A (渡辺博令) 27. 11月. 1979 (27. 11. 79) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-31